

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006475

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-340225
Filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 1 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 4 0 2 2 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

J P 2 0 0 4 - 3 4 0 2 2 5

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2220060021
【提出日】 平成16年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/38
H01M 2/16

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 杉江 一宏

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 堀江 章二

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】 室地 省三

【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100097445
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100103355
【弁理士】
【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】
【識別番号】 100109667
【弁理士】
【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011305
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極活物質中にPbよりも水素過電圧が低い物質を含み、かつ、シリカを含有するセパレータを備えたことを特徴とした鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記セパレータとしてシリカを40質量%～85質量%含む合成樹脂シートを用いることを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

前記セパレータとしてシリカを10～40質量%含む繊維マットを用いることを特徴とする請求項1に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

前記水素過電圧が低い物質はSbであり、かつ負極活物質中のSb濃度を0.0004～0.006質量%としたことを特徴とする請求項1、2もしくは3に記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は、車両のエンジン始動用やバックアップ電源用などに用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給している。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速時に車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

例えば、アイドルストップシステムを搭載した車両では、アイドルストップ時に鉛蓄電池は充電されない。一方で、搭載機器へ電力供給するため、従来の車両の始動用鉛蓄電池に比較して、必然的にSOCが低い状態となる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCをより低く、50～90%程度に制御する必要がある。

【0005】

また、いずれのシステムにおいても、従来よりも頻繁に充電放電が繰り返されることになる。また、低SOCで充放電が行われるだけではなく、車両部品の電動化に伴う暗電流の増加により、長期間停車中に鉛蓄電池の放電が進行し、過放電をしてしまうケースが多くなってきている。

【0006】

従って、これらのシステムを搭載した車両に適応するため、これに用いる鉛蓄電池はSOCがより低い領域で頻繁に充放電が繰り返された時の寿命特性が要求される。このような使用モードでの鉛蓄電池の劣化要因は、鉛蓄電池の充電受入性の低下による充電不足が主要因であった。

【0007】

車両の充電システムは、定電圧制御を基本としているため、負極の充電受入性低下により、充電早期に、負極電位が卑に移行し充電制御定電圧値まで電圧が上昇することで、電流が垂下する。そのため、鉛蓄電池は、充電電氣量を十分確保することが出来なくなり、充電不足となり短寿命となる。

【0008】

そこで、この劣化を抑制するため、例えば特許文献1には鉛-カルシウム-スズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質-格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。

【0009】

また、特に正極格子表面に配置したアンチモンは、その一部が正極活物質に捕捉されるものの、他の一部はその微量が電解液に溶出し、負極板上に析出する。負極活物質上に析出したアンチモンは負極の充電電位を貴に移行させることによって、充電電圧を低下させ、鉛蓄電池の充電受入性を向上させる作用を有している。その結果として、充放電サイクル中における充電不足と、これによる鉛蓄電池の短寿命が抑制されていた。

【0010】

このような特許文献1のような構成は、SOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

【0011】

しかしながら、前記したようなアイドルストップ車や、回生ブレーキシステムを搭載したような車両に搭載される場合、すなわちSOCが低い領域で充放電頻度がより多い使用環境下で使用される場合に、特許文献1のような構成のみの鉛蓄電池では、充電受入性は確保できるものの、負極格子耳で腐食が進行するという問題が発生してきた。その結果、負極格子耳厚みが減少し負極における集電効率を低下させ、寿命低下するものであった。

【0012】

また、負極格子耳厚みの減少は、集電効率の低下のみならず負極格子耳の強度低下を引き起こす。特に車両に搭載される電池は、車両の走行中、絶えず振動・衝撃が加わるため、負極格子耳が変形することによって負極板の位置ずれが生じて、正極板と内部短絡を引き起こす場合がある。

【0013】

従来、負極格子耳の腐食に関しては、負極棚と負極格子耳が電解液から露出し、大気中の酸素に曝露されることによって、負極棚と負極格子耳との溶接部が腐食し、断線することが知られていた。しかしながら、負極棚および負極格子耳が電解液に浸漬した状態であっても、正極格子上に配置したSbや正極棚、正極柱および正極接続体といった鉛合金の接続部材中に含まれるSbが電解液に溶出し、負極格子耳表面に微量析出することにより、負極格子耳を腐食することがわかってきた。

【0014】

特許文献2には、正極格子、正極接続部材や負極格子耳や負極接続部材をSbを含まないPbもしくはPb合金で構成し、負極格子骨もしくは負極活物質のいずれか一方に減液量に影響しない程度の微量のSbを含んだ鉛蓄電池が提案されている。このような構成により、正極からのSbの溶出と負極格子耳へのSbの析出を抑制し、負極活物質中にSbを含むことによって、電池の充電受入性と深放電寿命をある程度まで改善することが示されている。

【特許文献1】特開平3-37962号公報

【特許文献2】特開2003-346888号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

上記のような特許文献2の構成を有した鉛蓄電池は、負極格子耳でのSb析出と、これによる負極格子耳腐食を抑制することができる。しかしながら、電池を過放電したり、SOCが低い領域で頻繁に充放電が繰り返されるような使用モードにおいて、負極活物質中のSbが電解液中に再溶出し、負極格子耳に析出し、負極格子耳を腐食させるということが判ってきた。

【0016】

本発明は、前記したような使用モードにおける鉛蓄電池の充電受入性を改善することによって、寿命特性を飛躍的に改善するとともに、過放電やSOCが低い領域で充放電を繰り返した場合においても負極格子耳部へのアンチモンの移動を防ぐことにより、負極格子耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や充電制御システムや、回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

前記した課題を解決するための、本発明の請求項1に係る発明は、負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格

子耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極活物質中にPbよりも水素過電圧が低い物質を含み、かつシリカを含有するセパレータを備えたことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0018】

また、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の鉛蓄電池において、前記セパレータとしてシリカを40質量%～85質量%含む合成樹脂シートを用いることを特徴とするものである。

【0019】

さらに、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1の鉛蓄電池において、前記セパレータとしてシリカを10～40質量%含む繊維マットを用いることを特徴とするものである。

【0020】

さらに、本発明の請求項4に係る発明は、請求項1、2もしくは請求項3の鉛蓄電池において、前記水素過電圧が低い物質はSb（アンチモン）であり、かつ負極活物質中のSb濃度を0.0004～0.006質量%としたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0021】

本発明の鉛蓄電池によれば、過放電したり、SOCが比較的低い領域で、より頻繁に充放電が繰り返される使用環境化において、充電受入性を改善することによって、寿命特性を飛躍的に改善するとともに、負極格子耳における腐食を抑制することによって、高信頼性を有した長寿命の鉛蓄電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0023】

正極板2は図2に示したように、正極格子耳22と正極格子骨23とで構成される正極格子21に正極活物質24が充填された構成を有している。一方、負極板3は図3に示したように、負極格子耳32と負極格子骨33とで構成される負極格子31に負極活物質34が充填された構成を有している。

【0024】

本発明の鉛蓄電池1ではセパレータ4と正極板2および負極板3の所定枚数を組合せ、正極格子耳22および負極格子耳32の同極性の耳部同士を集合溶接してそれぞれ正極棚5および負極棚6が形成される。正極棚5には正極柱7もしくは正極接続体（図示せず）が、負極棚6には負極接続体8もしくは負極柱（図示せず）がそれぞれ形成される。図1に示した例では正極棚5に正極柱7、負極棚6に負極接続体8を設けた例を示しているが、必要に応じ、正極柱7および負極接続体8に換えて、正極接続体および負極柱をそれぞれ正極棚5および負極棚6に接合することとなる。

【0025】

例えば、6セルが直列接続された公称電圧12Vの始動用鉛蓄電池は、一般的に正極端子側から1番目の端セルを構成する極板群においては図1に示したように、正極棚5に正極柱7が接続し、負極棚6には負極接続体8が接続される。また、正極端子側から6番目の端セルを構成する極板群においては正極棚5に正極接続体が接続され、負極棚6には負極柱が接続される。そして、これら端セル間に位置する中間セルを構成する極板群は正極棚5、負極棚6ともに、それぞれ正極および負極の接続体が接続された構成をとる。

【0026】

本発明において正極棚5、正極柱7および／もしくは正極接続体で構成される正極接続部材9と正極格子21はSb含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量％程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量％程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金(Pb-Ca-Sn合金)を用いることができる。

【0027】

一方、負極に関して、負極棚6、負極接続体8および／もしくは負極極柱で構成される負極接続部材10と、負極格子31を正極と同様、実質上Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量％程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量％程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金(Pb-Ca-Sn合金)を用いることができる。また、負極においては、正極よりも耐酸化性が要求されないため、純Pbを用いることもできる。

【0028】

なお、0.01～0.08質量％程度のBaや0.001～0.05質量％Agといった元素の添加も正極格子の耐久性を向上する上で好ましい。なお、上記の組成の格子体や接続部材を製造する上で、溶融鉛合金からのCaの酸化消失を抑制するために0.001～0.05質量％程度のAlの添加や、不可避免的な不純物としての0.0005～0.005質量％程度のBiの存在は、本発明の効果を損なうものでなく、許容しうるものである。

【0029】

そして、本発明では、負極活物質34中にPbよりも水素過電圧の低い物質を含む。Pbよりも水素過電圧が低い物質としては、Sbもしくはその化合物(アンチモン酸化物、硫酸塩およびアンチモン酸塩等の塩)、あるいは、Bi等の他の金属や、その酸化物等を選択することができる。SbもしくはSbを含有する物質を負極活物質中に添加する場合、負極活物質中におけるSb含有濃度を0.0004～0.006質量％とすることが好ましい。

【0030】

負極活物質中へのSbの添加は負極活物質ペースト中にSbや上記したようなSbを含む物質を加すればよい。また、負極活物質中にSbやSb化合物を直接添加する方法にかえて、負極板をSbイオンを含む電解質、たとえば硫酸アンチモンやアンチモン酸塩を含む希硫酸電解液に浸漬し、電解めっきにより、負極活物質上にSbを電析させることもできる。

【0031】

Sbを負極活物質中に添加することにより、負極活物質の充電性が顕著に改善され、寿命特性が向上する。特に、Sbの含有濃度が0.0004質量％以上の領域で寿命特性は極めて顕著に改善される。一方、Sbの含有濃度が0.006質量％を超える領域では負極格子耳の腐食が徐々に進行しはじめるため、含有濃度を0.006質量％以下とすることがより好ましい。

【0032】

そして、本発明の鉛蓄電池では、正極および負極を隔離するセパレータとしてシリカを含有するものを使用する。このセパレータとしてシリカを含むポリエチレン等の合成樹脂シートを用いることができる。ポリエチレン樹脂シートのセパレータを用いる場合、シリカのセパレータ中の含有濃度(シリカ質量×100/シリカを含むポリエチレン樹脂シート質量)を40質量％～85質量％とすることが好ましい。

【0033】

また、前記したポリエチレン樹脂シートに換えて、シリカを含むガラス繊維マット等の繊維マットを用いることができる。ガラス繊維マットを用いる場合、ガラス繊維マット中のシリカ含有濃度(シリカ質量×100/シリカを含む繊維マット質量)を10～40質量％とすることが好ましい。また、シリカとしては平均孔径が20μm以下といった細孔

を有した多孔質シリカを用いることができる。

【0034】

上記の極板群を用い、以降は定法に従って極板群が電解液に浸漬した状態の鉛蓄電池を組み立てることにより、本発明の鉛蓄電池を得る。なお、本発明では負極活物質中に、Sbの様なPbよりも低い水素過電圧を有する物質を含むため、制御弁式鉛蓄電池に適用するものではない。制御弁式鉛蓄電池に適用した場合、微量のガス発生により、電池内圧が増加し、長時間、制御弁が開弁した状態となる。その結果、大気が電池内に流入し、負極が酸化するためである。

【0035】

上記の本発明の構成を有した鉛蓄電池は、負極活物質のみにSbを含むので、正極からのSbが負極に移行することなく、負極格子耳の腐食を抑制することができる。負極に含まれるSbは負極の過電圧を低下させ、充電受入性を改善し、鉛蓄電池の寿命特性を改善する。

【0036】

一方、鉛蓄電池を過放電したり、低SOC領域で充放電を頻繁に繰り返すことによって、負極活物質からSbが溶出した場合においても、このシリカがSbを吸着するため、Sbの負極格子耳への再析出と、これによる負極格子耳の腐食を抑制することができる。

【0037】

前記したシリカの含有濃度が、ポリエチレン樹脂シートのセパレータにおいて40質量%以下、およびガラス繊維マットのセパレータにおいて10質量%以下の場合には、本発明の負極格子耳腐食抑制効果が若干低下するため、シリカの含有濃度をそれぞれ、40質量%以上および10質量%以上とすることが好ましい。また、シリカ表面にSbをより吸着させるために、用いるシリカ(SiO_2)として、多孔を有することによって比表面積の大きい(一例として $200\text{m}^2/\text{g}$)ものを用いることが好ましい。

【0038】

一方、ポリエチレン樹脂シートのセパレータにおいてシリカの含有濃度が85質量%を超えた場合はセパレータが脆くなり、容易に亀裂や穴あきが発生しやすくなり、電池の内部短絡を引き起こしやすくなるため、ポリエチレン樹脂シートのセパレータではシリカの含有濃度は85質量%以下とすることが好ましい。

【0039】

また、ガラス繊維マットのセパレータにおいてシリカの含有濃度が40質量%を超えた場合は、ガラス繊維同士の結合力低下により、セパレータ強度が低下したり、電池内部抵抗が増大し、電池の放電電圧特性が低下する。したがって、ガラス繊維マットにおけるシリカの含有濃度は40質量%以下とすることが好ましい。

【0040】

さらに、本発明において、正極格子骨の正極活物質と接する表面の少なくとも一部に正極格子骨よりも高濃度のSnを含む層を形成することにより、深い放電や過放電での正極の充電受入性を改善し、寿命特性を向上することができる。このSnを含む層はSnによる正極活物質—格子界面での高抵抗層の生成を抑制するものであるから、その効果を得る上で、少なくとも、正極格子母材よりも高濃度のSnを含むことが必要である。

【0041】

例えば、正極格子が1.6質量%のSnを含む場合、少なくとも1.6質量%を超える濃度のSn量とし、3.0～6.0質量%とする。正極格子母材よりも低濃度とした場合、格子表面のSn濃度はかえって低下するため、好ましくないことは明らかである。

【実施例】

【0042】

以下に示す正極板、負極板、セパレータ、接続部材用合金等の鉛蓄電池部材を準備し、これら部材を組み合わせるにより、本発明例および比較例による電池を作成し、寿命試験を行うことによって負極格子耳の腐食と電池寿命特性の評価を行った。

【0043】

(1) 正極板

正極格子はPb-Ca-Sn合金を用い、合金組成はPb-0.07質量%Ca-1.3質量%Snである。この合金のスラブを段階的に圧延することによって、合金シートとした後に、エキスパンド加工を行って正極格子を形成した。なお、この正極格子中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0044】

鉛粉(金属鉛、一酸化鉛および鉛丹の混合粉体)を水と希硫酸で混練して正極活物質ペーストを作成し、前記した正極格子に所定量充填した後、熟成乾燥することによって正極板を作製した。正極活物質中に含まれるSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0045】

(2) 負極板

Pb-0.07質量%Ca-0.25質量%Sn合金のスラブを圧延した後、エキスパンド加工を施して負極格子体を作成した。なお、この負極格子合金中に含まれるSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0046】

鉛粉(金属鉛と一酸化鉛の混合粉体)にエキスパンダ(硫酸バリウムおよびリグニン)およびカーボンを添加し、水と希硫酸で混練することにより、負極活物質ペーストを作成した。この負極活物質ペーストを負極格子体に充填し、その後、熟成乾燥することによって負極板を得た。

【0047】

本実施例においては、負極活物質ペースト中にSbの硫酸塩を添加し、化成終了状態の負極活物質中のSb濃度をそれぞれ0(検出限界である0.0001質量%未満)、0.0002質量%、0.0004質量%、0.006質量%および0.007質量%とした負極板を作成した。

【0048】

また、本実施例では、エキスパンダとして天然リグニン(日本製紙ケミカル(株)製バニレックスN)を用いたが、天然リグニンに換えて、合成リグニンと呼ばれるビスフェノールスルホン酸系縮合物(例えば日本製紙ケミカル(株)製ビスパーズP215)を用いてもよい。

【0049】

(3) セパレータ

・合成樹脂シート製セパレータ

合成樹脂シート製のセパレータ(以下、セパレータA)として、最大孔径10~50 μ m以下の微孔を有した、厚さ0.3mmのポリエチレン製シートをU字折りし、両側部を熱シールすることにより、上部のみが開口した袋状のセパレータを作製した。セパレータA中のシリカ含有濃度は0質量%、35質量%、40質量%、65質量%および85質量%とした。なお、シリカとして20 μ m以下の平均孔径の細孔を有した、多孔質のものをを用いた。

【0050】

・繊維マット製セパレータ

繊維マット製のセパレータ(以下、セパレータB)として、ガラス繊維マット中にシリカを担持させたものをを用いた。セパレータB中に含まれるシリカ含有濃度は、0質量%、5質量%、10質量%、40質量%および50質量%とした。なお、シリカとして20 μ m以下の平均孔径の細孔を有した、多孔質のものをを用いた。

【0051】

(4) 正極接続部材用鉛合金および負極接続部材用合金

正極接続部材および負極接続部材用合金として、Pb-2.5質量%Sn合金(合金A)とPb-2.5質量%Sb合金(合金B)を準備した。なお、合金A中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

【0052】

(実施例1)

上記の正極板、負極板およびセパレータAを表1および表2に示した組み合わせで用い、表1および表2に示した組み合わせで用い、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を備え、極板面をすべて電解液中に浸漬した液式の55D23形の始動用鉛蓄電池(12V48Ah)を作製した。なお、袋状のセパレータA中に負極板を収納した構造とした。

【0053】

【表1】

電池No.	正極・負極接続部材合金	セパレータA中のシリカ含有濃度(質量%)	負極活物質中Sb含有濃度(質量%)	備考
A1	合金A (Pb-2.5質量%Sn)	0	0(<0.0001)	比較例
A2	↑	0	0.0002	↑
A3	↑	0	0.0004	↑
A4	↑	0	0.006	↑
A5	↑	0	0.007	↑
B1	↑	35	0(<0.0001)	↑
B2	↑	35	0.0002	本発明例
B3	↑	35	0.0004	↑
B4	↑	35	0.006	↑
B5	↑	35	0.007	↑
C1	↑	40	0(<0.0001)	比較例
C2	↑	40	0.0002	本発明例
C3	↑	40	0.0004	↑
C4	↑	40	0.006	↑
C5	↑	40	0.007	↑
D1	↑	65	0(<0.0001)	比較例
D2	↑	65	0.0002	本発明例
D3	↑	65	0.0004	↑
D4	↑	65	0.006	↑
D5	↑	65	0.007	↑
E1	↑	85	0(<0.0001)	比較例
E2	↑	85	0.0002	本発明例
E3	↑	85	0.0004	↑
E4	↑	85	0.006	↑
E5	↑	85	0.007	↑

注: ↑は同上を示す。

【0054】

【表 2】

電池No.	正極・負極接続部 材合金	セパレータ A 中の シリカ含有濃度 (質量%)	負極活物質中Sb含有 濃度(質量%)	備考
F1	合金 B (Pb-2.5質 量% Sb)	0	0(<0.0001)	比較例
F2	↑	0	0.0002	↑
F3	↑	0	0.0004	↑
F4	↑	0	0.006	↑
F5	↑	0	0.007	↑
G1	↑	35	0(<0.0001)	↑
G2	↑	35	0.0002	↑
G3	↑	35	0.0004	↑
G4	↑	35	0.006	↑
G5	↑	35	0.007	↑
H1	↑	40	0(<0.0001)	↑
H2	↑	40	0.0002	↑
H3	↑	40	0.0004	↑
H4	↑	40	0.006	↑
H5	↑	40	0.007	↑
I1	↑	65	0(<0.0001)	↑
I2	↑	65	0.0002	↑
I3	↑	65	0.0004	↑
I4	↑	65	0.006	↑
I5	↑	65	0.007	↑
J1	↑	85	0(<0.0001)	↑
J2	↑	85	0.0002	↑
J3	↑	85	0.0004	↑
J4	↑	85	0.006	↑
J5	↑	85	0.007	↑

注: ↑ は同上を示す。

【0055】

表1および表2に示した各電池について、過放電後のサイクル寿命試験を行った。試験条件は以下の手順で行った。まず、25℃雰囲気下で、試験電池を10A定電流で、電池電圧が10.5Vとなるまで放電する。その後、電池端子間に12W電球を接続し、48時間放置することにより試験電池を過放電した。その後、試験電池を14.5V定電圧（最大電流25A）で8時間充電し、サイクル寿命試験を行った。

【0056】

サイクル寿命特性は次に示す試験条件で行った。25℃雰囲気下において、25A放電20秒と14V定電圧充電（最大充電電流25A）40秒とを7200サイクル繰り返した後に、このサイクルによる質量減（ W_L ）を計測する。その後、300Aで30秒間放電し、30秒目の放電電圧（ V_{30} ）を計測する。その後、質量減（ W_L ）分の水を鉛蓄電池に補水する。

【0057】

上記の充放電7200サイクル毎の V_{30} が7.0Vに低下するまでの充放電サイクル数を寿命サイクル数とする。なお、通常、始動用鉛蓄電池においてJIS D5301で規定される軽負荷寿命試験は、25A放電4分と、最大電流25Aとした定電圧充電10分のサイクルで構成されるが、本試験では、軽負荷寿命試験よりもSOCが低い状態で充放電が頻繁に行われる試験条件とした。

【0058】

寿命サイクル数の算出方法は以下の通りとした。n回目に計測した V_{30} 電圧（充放電サイクル数は7200×n）で、初めて V_{30} が7.0V以下となったとき、その V_{30} を V_n とする。そして、前回（n-1回目）の V_{30} 電圧を V_{n-1} としたときに、縦軸を V_{30} 、

横軸を充放電サイクル数のグラフにおいて、座標 $(7200(n-1), V_{n-1})$ と座標 $(7200n, V_n)$ 間を直線 L で結び、この直線 L と $V_{30}=7.0$ との交点における横軸の値を寿命サイクル数とした。

【0059】

また、寿命試験が終了した各電池について、電池の分解調査を行い、負極の耳腐食率を求めた。なお、試験前の初期状態の負極格子耳断面積を S 、寿命試験後の負極格子耳断面積を SE とし、 $\{100 \times (S - SE) / S\}$ として求めた耳断面積の減少率を耳腐食率とした。なお、試験前の初期状態における負極格子耳断面積は(幅) $13.0 \text{ mm} \times$ (厚み) $0.7 \text{ mm} = 9.1 \text{ mm}^2$ としており、耳腐食率 50% の場合、腐食によって断面積が 4.55 mm^2 減少したことに相当する。

【0060】

これらの過放電後のサイクル寿命試験における、負極格子耳腐食率および寿命サイクル数の結果を表3および表4に示す。

【0061】

【表3】

電池No.	負極格子耳腐食率(%)	寿命サイクル(数)	備考
A1	2.1	22500	比較例
A2	78.9	23900	↑
A3	78.5	24200	↑
A4	80.6	25500	↑
A5	80.9	29000	↑
B1	2.0	22100	↑
B2	2.4	36900	本発明例
B3	3.0	68500	↑
B4	3.3	76800	↑
B5	9.2	66500	↑
C1	2.1	28200	比較例
C2	2.2	44300	本発明例
C3	2.7	107000	↑
C4	2.9	107400	↑
C5	7.6	81000	↑
D1	2.0	27200	比較例
D2	2.1	45200	本発明例
D3	2.4	110400	↑
D4	2.6	113000	↑
D5	7.2	105000	↑
E1	1.9	23900	比較例
E2	2.0	45900	本発明例
E3	2.4	107200	↑
E4	2.5	107600	↑
E5	7.2	92100	↑

注: ↑は同上を示す。

【0062】

【表 4】

電池No.	負極格子耳腐食率(%)	寿命サイクル(数)	備考
F1	84.1	22400	比較例
F2	84.5	22300	↑
F3	85.8	21000	↑
F4	88.2	21200	↑
F5	87.2	20400	↑
G1	81.3	23900	↑
G2	82.3	21700	↑
G3	82.7	21800	↑
G4	83.9	21500	↑
G5	87.3	21500	↑
H1	78	24400	↑
H2	78.5	24500	↑
H3	79.1	25200	↑
H4	80.2	25000	↑
H5	80.9	25900	↑
I1	79.3	26800	↑
I2	80.2	25400	↑
I3	81.8	25200	↑
I4	83.3	25000	↑
I5	85.1	26800	↑
J1	75.9	25500	↑
J2	76.5	27400	↑
J3	81.3	25900	↑
J4	82.2	27000	↑
J5	82.6	28100	↑

注：↑は同上を示す。

【0063】

表4に示した結果から、正極および負極の接続部材にSbを含む鉛合金（合金B：Pb-2.5質量% Sb）を用いた電池については、負極格子耳腐食は著しい。そして、負極格子耳断面積の大幅な減少により、放電電圧の低下が著しく、20000～30000サイクルで寿命終了となった。これは正極側や負極側の接続部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、負極格子耳に再析出することによると考えられる。これらの試験電池を分解し、負極格子耳のSbの定量分析を行ったところ、負極格子耳に0.0006質量%程度のSbの存在が確認された。

【0064】

表3に示した結果から、正極および負極の接続部材にSbを含まない鉛合金（合金A：Pb-2.5質量% Sn）を用い、負極活物質中にSbを含有した電池において、ポリエチレン樹脂シート製のセパレータAにおいて、シリカを含む本発明例の電池は、他の比較例の電池に比較して、負極格子耳腐食が抑制されるとともに、極めて良好な寿命サイクル数を有している。この寿命特性改善効果は負極活物質中のSbにより、負極板の充電受入性が向上することによるものと考えられる。なお、これらの試験電池を分解し、負極格子耳のSbの定量分析を行ったところ、負極格子耳から検出限界値（0.0001質量%）を超える量のSbは検出できなかった。

【0065】

一方、本発明の負極格子耳抑制効果は、電解液中に溶出したSbイオンがセパレータ中に含まれるシリカに捕捉されることにより得られると推測できる。Sbイオンがシリカに捕捉される結果、Sbイオンの負極格子耳近傍への拡散が抑制され、負極格子耳への再析出が抑制されると推測できる。

【0066】

シリカ表面に吸着したSbイオンは、電池の充電時にセパレータ面に近接した負極活物

質面に再析出することにより、負極の充電受入性改善効果が持続的に得られる。

【0067】

本実施例において、セパレータA中にシリカを含まず、かつSbを負極活物質中に含む場合、負極格子耳腐食が顕著に進行し、これによる集電性の低下によって、30000サイクル未満で寿命終了した。これは寿命試験前の過放電によって負極より溶出したSbが負極格子耳に腐食し、充放電サイクルを経て負極格子耳を腐食させたものと推測できる。

【0068】

一方、セパレータA中にシリカを含み、かつ負極活物質中にSbを含まない比較例の電池は、負極格子耳の腐食は殆ど進行しないものの、寿命サイクルが低下していた。寿命終了後の電池を分解調査したところ、正極板および負極板ともに放電生成物である硫酸鉛が蓄積しており、充放電サイクル中に電池の充電受入性低下と、これによる充電不足により、比較的短期間で寿命終了したと考えられる。

【0069】

負極活物質中のSb濃度に関しては、0.0002質量%以上で寿命特性を改善する効果があるが、0.0004質量%以上とすることにより、より安定して高い寿命特性を得ることができる。また、Sb含有量が0.007質量%において、負極格子耳腐食率が増大するため、Sb含有量を0.006質量%以下とすることが好ましい。これらのことから、寿命特性向上効果と負極格子耳腐食抑制効果を両立する上で、負極活物質中のSb量は0.0004～0.006質量%とすることがより好ましい。

【0070】

また、セパレータA中のシリカ含有濃度に関しては、35質量%を添加した電池で、著しい寿命改善効果と負極格子耳腐食を抑制する効果が認められるが、40質量%～85質量%の領域で、極めて顕著な寿命改善効果と腐食を抑制する効果が得られた。また、シリカ含有濃度85質量%を超える場合についても、本発明の効果を得ることができるが、セパレータ強度が低下し、製造工程でのハンドリング性に劣るため、ポリエチレンセパレータを用いる場合、シリカ含有濃度は40質量%～85質量%の範囲とすることが好ましい。

【0071】

(実施例2)

上記の実施例1と同様の正極板、負極板および接続部材用合金と、セパレータとして前記したセパレータBを表5および表6に示した組み合わせで用い、実施例1と同様、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を備え、極板面がすべて電解液中に浸漬した液式の55D23形の始動用鉛蓄電池(12V48Ah)を作製した。

【0072】

【表 5】

電池No.	正極・負極接続部 材合金	セパレータB中の シリカ含有濃度 (質量%)	負極活物質中Sb含有 濃度(質量%)	備考
AB1	合金A (Pb-2.5質 量%Sn)	0	0(<0.0001)	比較例
AB2	↑	0	0.0002	↑
AB3	↑	0	0.0004	↑
AB4	↑	0	0.006	↑
AB5	↑	0	0.007	↑
BB1	↑	5	0(<0.0001)	↑
BB2	↑	5	0.0002	本発明例
BB3	↑	5	0.0004	↑
BB4	↑	5	0.006	↑
BB5	↑	5	0.007	↑
CB1	↑	10	0(<0.0001)	比較例
CB2	↑	10	0.0002	本発明例
CB3	↑	10	0.0004	↑
CB4	↑	10	0.006	↑
CB5	↑	10	0.007	↑
DB1	↑	40	0(<0.0001)	比較例
DB2	↑	40	0.0002	本発明例
DB3	↑	40	0.0004	↑
DB4	↑	40	0.006	↑
DB5	↑	40	0.007	↑
EB1	↑	50	0(<0.0001)	比較例
EB2	↑	50	0.0002	本発明例
EB3	↑	50	0.0004	↑
EB4	↑	50	0.006	↑
EB5	↑	50	0.007	↑

注: ↑は同上を示す。

【 0 0 7 3 】

【表 6】

電池No.	正極・負極接続部 材合金	セパレータ B 中の シリカ含有濃度 (質量%)	負極活物質中Sb含有 濃度(質量%)	備考
FB1	合金 B (Pb-2.5質 量%Sb)	0	0(<0.0001)	比較例
FB2	↑	0	0.0002	↑
FB3	↑	0	0.0004	↑
FB4	↑	0	0.006	↑
FB5	↑	0	0.007	↑
GB1	↑	5	0(<0.0001)	↑
GB2	↑	5	0.0002	↑
GB3	↑	5	0.0004	↑
GB4	↑	5	0.006	↑
GB5	↑	5	0.007	↑
HB1	↑	10	0(<0.0001)	↑
HB2	↑	10	0.0002	↑
HB3	↑	10	0.0004	↑
HB4	↑	10	0.006	↑
HB5	↑	10	0.007	↑
IB1	↑	40	0(<0.0001)	↑
IB2	↑	40	0.0002	↑
IB3	↑	40	0.0004	↑
IB4	↑	40	0.006	↑
IB5	↑	40	0.007	↑
JB1	↑	50	0(<0.0001)	↑
JB2	↑	50	0.0002	↑
JB3	↑	50	0.0004	↑
JB4	↑	50	0.006	↑
JB5	↑	50	0.007	↑

注: ↑は同上を示す。

【0074】

表5および表6に示した各電池について、実施例1と同様の試験条件で、過放電後のサイクル寿命試験を行った。その結果を表7および表8に示す。

【0075】

【表 7】

電池No.	負極格子耳腐食率(%)	寿命サイクル	備考
AB1	2.1	19800	比較例
AB2	81.7	20600	↑
AB3	81.2	21200	↑
AB4	83.2	22800	↑
AB5	82.3	23000	↑
BB1	2.1	20600	↑
BB2	2.3	53600	本発明例
BB3	3.0	74300	↑
BB4	3.2	85400	↑
BB5	9.8	72600	本発明例
CB1	2.1	22200	比較例
CB2	2.1	99100	本発明例
CB3	2.6	102200	↑
CB4	2.9	119100	↑
CB5	7.8	128100	↑
DB1	2.0	24820	比較例
DB2	2.0	112200	本発明例
DB3	2.4	129000	↑
DB4	2.5	128700	↑
DB5	7.2	123400	↑
EB1	1.9	17600	比較例
EB2	2.1	63400	本発明例
EB3	2.3	108900	↑
EB4	2.5	107500	↑
EB5	7.0	82700	↑

注：↑は同上を示す。

【 0 0 7 6 】

【表 8】

電池No.	負極格子耳腐食率(%)	寿命サイクル	備考
FB1	83.2	25800	比較例
FB2	84.1	23700	↑
FB3	88.6	20300	↑
FB4	84.3	22000	↑
FB5	85.4	21600	↑
GB1	78.3	23800	↑
GB2	79.2	22350	↑
GB3	82.8	20680	↑
GB4	83.7	21820	↑
GB5	89.5	21730	↑
HB1	77	23600	↑
HB2	77.5	25000	↑
HB3	80.4	26040	↑
HB4	82.6	25700	↑
HB5	82.6	25960	↑
IB1	79.2	26300	↑
IB2	80.9	25700	↑
IB3	81.5	25520	↑
IB4	83.5	24640	↑
IB5	87.7	26920	↑
JB1	76.1	27450	↑
JB2	78.6	28510	↑
JB3	76.4	25960	↑
JB4	77.2	28240	↑
JB5	79.7	28240	↑

注: ↑は同上を示す。

【0077】

表8に示した結果から、正極および負極の接合部材にSbを含む合金Bを用いた比較例の電池は30000サイクル未満程度の寿命しか有さず、負極格子耳における腐食も進行していた。これは実施例1と同様に、正極および負極の接合部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、負極格子耳に再析出することによると考えられる。これらの試験電池を分解し、負極格子耳のSbの定量分析を行ったところ、負極格子耳に0.0005質量%程度のSbの存在が確認された。

【0078】

一方、本発明の、負極活物質中にSbを含み、正極および負極の接合部材および格子体にSbを含まず、かつ繊維マットセパレータにシリカを含んだ本発明の鉛蓄電池は、他の比較例の鉛蓄電池に比較して、負極格子耳腐食が抑制されるとともに、良好な寿命サイクル数を有している。なお、これらの試験電池を分解し、負極格子耳のSbの定量分析を行ったところ、負極格子耳から検出限界値(0.0001質量%)を超える量のSbは検出できなかった。

【0079】

これは前記した実施例1と同様、負極活物質中のSbにより、負極板の充電受入性が向上することにより、電池の寿命が顕著に改善するとともに、電解液中に溶出したSbイオンがセパレータ中のシリカに捕捉され、負極格子耳へのSbの再析出と、これによる負極格子耳の腐食が抑制されたと考えられる。

【0080】

本実施例において、セパレータB中のシリカを含まず、かつSbを負極活物質中に含む場合、負極格子耳腐食が著しく進行し、これによる集電性の低下によって、30000サイクル未満で寿命終了した。これは実施例1と同様、寿命試験前の過放電によって負極より溶出したSbが負極格子耳に腐食し、充放電サイクルを経て負極格子耳を腐食させたものと推測できる。

【0081】

シリカの含有濃度は5質量%でも顕著な寿命改善効果と負極格子耳腐食効果を得ることができるが、10質量%～40質量%以上で、極めて顕著な寿命改善効果と負極格子耳腐食効果を得ることができる。また、シリカ含有濃度50質量%の電池は、比較例の電池よりも優れた寿命特性と負極格子耳腐食抑制効果が得られるものの、若干寿命サイクル数が低下するため、シリカ含有濃度は10質量%～40質量%の範囲とすることが最も好ましい。

【0082】

また、前記したポリエチレンシート製のセパレータAを用いた実施例1に比べ、ガラス繊維マットのセパレータBを用いた本実施例2では、シリカの含有濃度がより低濃度であっても、負極格子耳腐食を抑制する効果が得られた。これは、ポリエチレンシート製のセパレータでは、シリカの表面がポリエチレンにより覆われてしまう部分があるのに対し、繊維マット製のセパレータでは、その繊維間にシリカ粒子が存在するため、シリカ粒子上にSbイオンを吸着可能な表面がより多く存在するためではないかと考察できる。

【0083】

また、ポリエチレンシート製のセパレータAを用いた実施例1での本発明例の電池に比べ、ガラス繊維マットのセパレータBを用いた、実施例2における本発明例の電池の方が、より優れた寿命特性が得られた。一方、正極および負極の接続部材合金としてSbを含まない合金Aを用いた比較例の電池において、ポリエチレンシート製のセパレータAを用いた実施例1での比較例の電池に比べ、ガラス繊維マットのセパレータBを用いた、実施例2における比較例の電池の方が、より寿命特性が劣っていた。セパレータの差による寿命特性の差が、本発明例と比較例で反対となる要因については定かではない。

【0084】

また、負極活物質中のSb濃度に関して、実施例1と同様、0.0002質量%以上で寿命特性を改善する効果があるが、0.0004質量%以上とすることにより、より安定して高い寿命特性を得ることができる。また、Sb含有量が0.007質量%において、負極格子耳腐食率が増大するため、Sb含有量を0.006質量%以下とすることが好ましい。これらのことから、寿命特性向上効果と負極格子耳腐食抑制効果を両立する上で、負極活物質中のSb量は0.0004～0.006質量%とすることがより好ましい。

【0085】

以上、説明してきたように、本発明の構成による鉛蓄電池は、過放電後のサイクル寿命試験においても極めて良好な寿命特性を有し、かつ負極格子耳の腐食を顕著に抑制できることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0086】

以上、本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善するとともに、負極格子耳部における腐食を抑制することができるので、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】 極板群構成を示す一部破載図

【図2】 正極板を示す図

【図3】 負極板を示す図

【符号の説明】

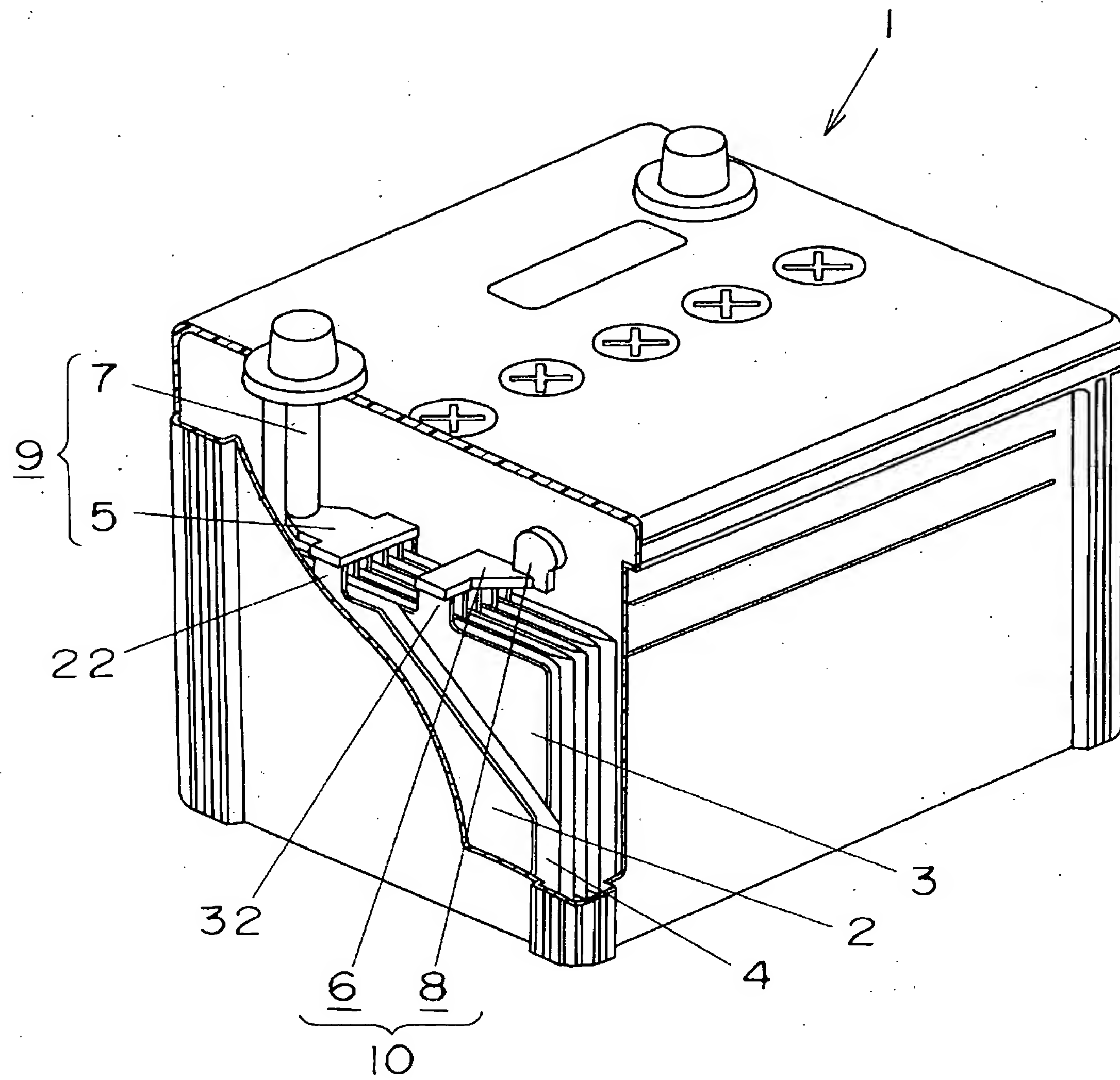
【0088】

- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 セパレータ

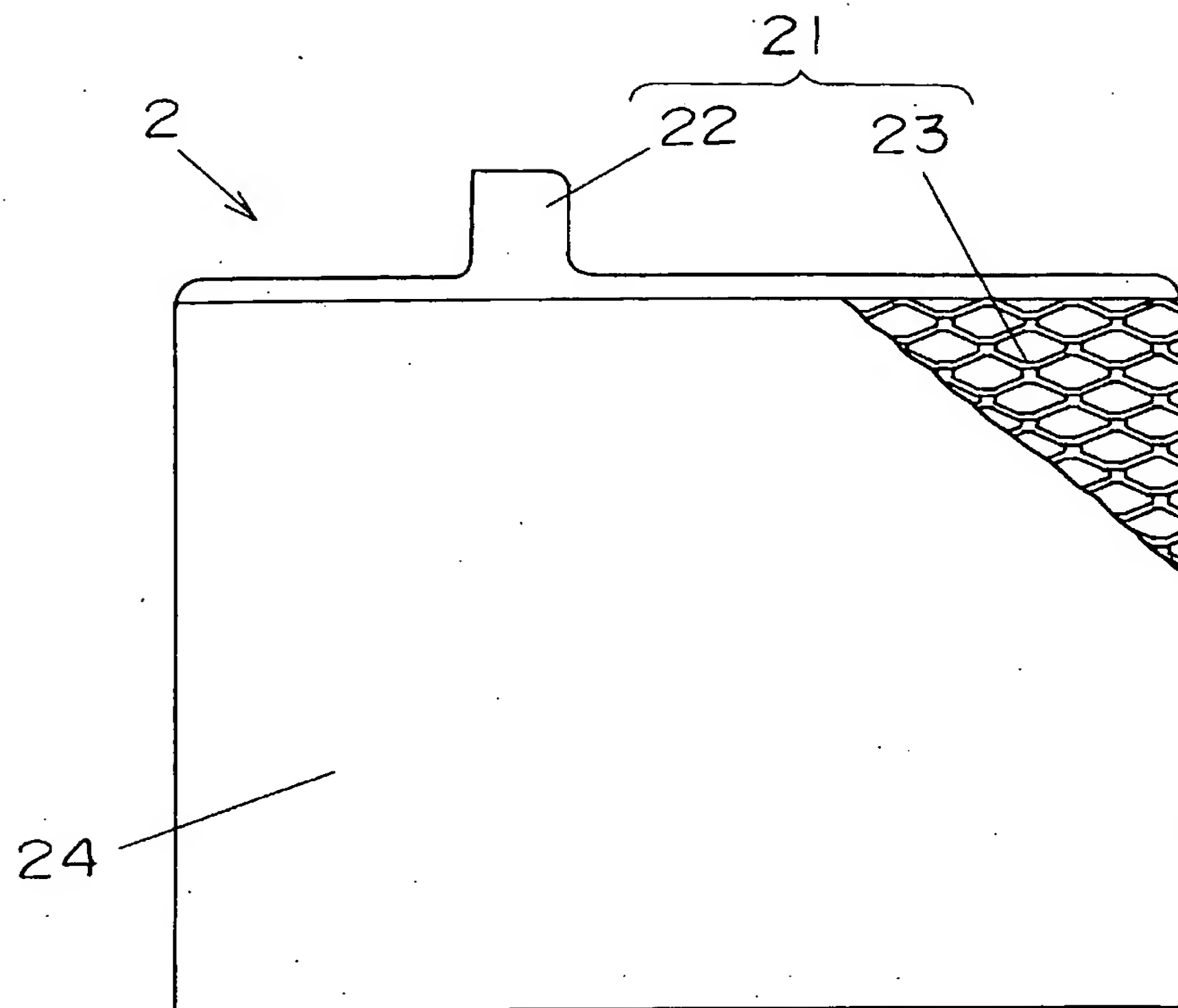
5	正極棚
6	負極棚
7	正極柱
8	負極接統体
9	正極接統部材
1 0	負極接統部材
2 1	正極格子
2 2	正極格子耳
2 3	正極格子骨
2 4	正極活物質
3 1	負極格子
3 2	負極格子耳
3 3	負極格子骨
3 4	負極活物質

【書類名】 図面

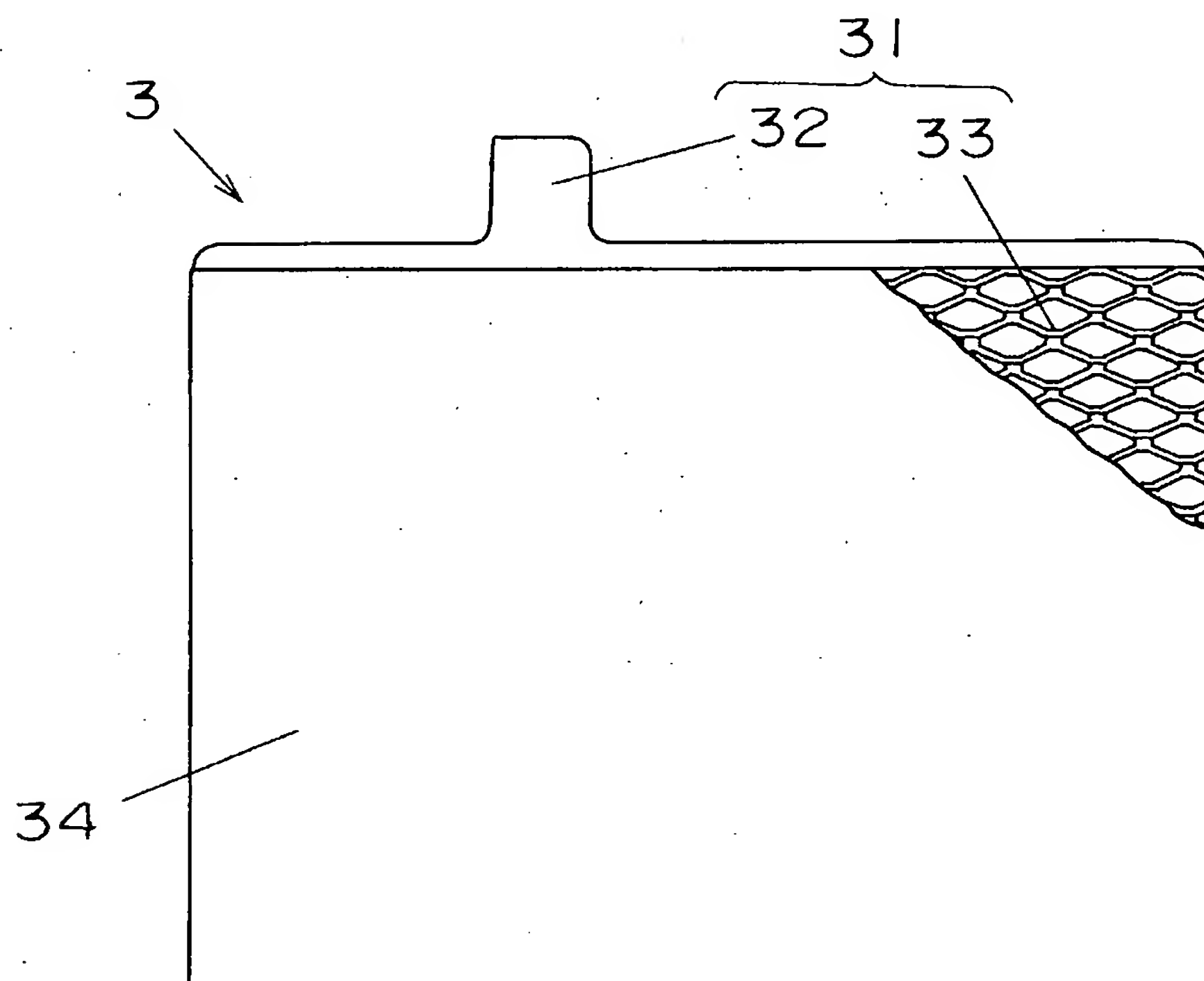
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極における充電受入性改善の目的でS b等のP bよりも水素過電圧が低い物質を負極に添加した場合、電池を過放電した際に、S bが負極より溶出し、負極格子耳に再析出することにより、負極格子耳を腐食させ、寿命低下に至っていた。

【解決手段】 正極および負極の格子と接続部材にS bを含まない、P bもしくはP b合金を用い、負極活物質中にP bよりも水素過電圧が低い、S bを負極活物質中に含み、かつシリカを担持したセバレータとして、ポリエチレンシート中にシリカを40質量%から85質量%含むセバレータ、または、シリカを10～40質量%含む繊維マットからなるセバレータを使用する。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社